

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of:

SATO et al.

Group Art Unit: 1745

Examiner: Unknown

Application No.: 09/779,696

Filed: February 9, 2001

Attorney Dkt. No.: 08292.012

For: ELECTRODE STRUCTURE, BATTERY AND ELECTRICAL DOUBLE-LAYER CAPACITOR AND METHOD OF MANUFACTURING SAME

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

February 22, 2002

Sir:

Applicant hereby submits certified priority document 2000-032279 filed

February 9, 2000 in Japan.

Respectfully submitted,

Matthew Johnston
Registration No. 41,096

RECEIVED
FEB 25 2002
TC 1700

LINIAK, BERENATO, LONGACRE & WHITE
6550 Rock Spring Drive
Suite 240
Bethesda, Maryland 20817
Telephone: (301) 896-0600
Facsimile: (301) 896-0607

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the U.S. Postage Service as First Class Mail in an envelope addressed to:
Commissioner of Patents and Trademarks,
Washington DC 20231 on _____

Antoinette Sakadales



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年 2月 9日

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-032279

出 願 人
Applicant(s):

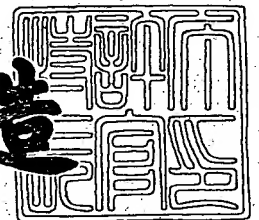
日清紡績株式会社
伊藤忠商事株式会社

RECEIVED
FEB 25 2002
TC 1700

2001年11月30日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3104695

【書類名】 特許願

【整理番号】 991-210

【あて先】 特許庁長官殿

【発明の名称】 電極構造体、電池及び電気二重層キャパシタの製造方法

【請求項の数】 7

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都足立区西新井栄町 1 - 1 8 - 1 日清紡績株式会
社 東京研究センター内

 【氏名】 佐藤貴哉

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都千代田区紀尾井町 4 - 1 3 シーアイテクノセー
ルス株式会社内

 【氏名】 清水達夫

【特許出願人】

 【識別番号】 000004374

 【氏名又は名称】 日清紡績株式会社

【特許出願人】

 【識別番号】 000000147

 【氏名又は名称】 伊藤忠商事株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100082418

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 山口朔生

【選任した代理人】

 【識別番号】 100099450

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 河西祐一

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 033569

特2000-032279

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9711290

【プールの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電極構造体、電池及び電気二重層キャパシタの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電極材料とバインダーと溶剤を含む混合物を集電材に塗布し、塗布された混合物に赤外線を照射して溶剤を蒸発させ、集電材に電極層を形成する電極構造体の製造方法。

【請求項 2】

イオン導電性ポリマーで被着した電極材料と溶剤を含む混合物を集電材に塗布し、塗布された混合物に赤外線を照射して溶剤を蒸発させ、集電材に電極層を形成する電極構造体の製造方法。

【請求項 3】

請求項 1 又は請求項 2 に記載の電極構造体の製造方法において、混合物に粉状導電物質を含めることを特徴とする電極構造体の製造方法。

【請求項 4】

粉状電極活物質、粉状導電物質、バインダー及び溶剤を含む混合物を集電材に塗布し、塗布された混合物に赤外線を照射して溶剤を蒸発させ、集電材に電極層を形成して電極構造体を製造し、電極構造体を電極とする電池の製造方法。

【請求項 5】

イオン導電性ポリマーで被着した粉状電極活物質、粉状導電物質及び溶剤を含む混合物を集電材に塗布し、塗布された混合物に赤外線を照射して溶剤を蒸発させ、集電材に電極層を形成して電極構造体を製造し、電極構造体を電極とする電池の製造方法。

【請求項 6】

高表面積材料、バインダー及び溶剤を含む混合物を集電材に塗布し、塗布された混合物に赤外線を照射して溶剤を蒸発させ、集電材に電極層を形成して電極構造体を製造し、電極構造体を電極とする電気二重層キャパシタの製造方法。

【請求項 7】

イオン導電性ポリマーで被着した高表面積材料、粉状導電物質及び溶剤を含む混合物を集電材に塗布し、塗布された混合物に赤外線を照射して溶剤を蒸発させ、集電材に電極層を形成して電極構造体を製造し、電極構造体を電極とする電気二重層キャパシタの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【産業上の利用分野】

本発明は、電極構造体、それを用いた電池や電気二重層キャパシタの製造に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

従来、電極構造体を製造する場合、電極材料、粉状導電物質、バインダー及び溶剤を含む混合物を集電材面に塗布し、塗布された混合物に熱風加熱装置により熱風を当てて溶剤を蒸発させ、混合物を乾燥させ、集電材の表面に電極層を付着させて電極構造体を製造していた。しかし、電極層が集電材から剥離し易く、また、電極層の抵抗が低くならなかった。この熱風加熱装置は、例えば図 1 1 のように、集電材 g に塗布された電極層 h からなる電極構造体をコンベア d により筐体 c 内に移動し、熱風吹出口 b から電極層 h に向けて熱風 f を吹き付け、電極層 h に含まれる溶剤を蒸発させる。熱風は、溶剤を筐体の出口 e を通して外部へ移送される。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

<イ>本発明は、集電材への付着性のよい電極層を有する電極構造体を製造することを目的とする。

<ロ>また、本発明は、抵抗が低い電極層を有する電極構造体を製造することを目的とする。

<ハ>また、本発明は、付着性がよく、抵抗が低い電極層の電極構造体を備えた電池や電気二重層キャパシタを製造することを目的とする。

【 0 0 0 4 】

【問題を解決するための手段】

本発明は、電極材料とバインダーと溶剤を含む混合物を集電材に塗布し、塗布された混合物に赤外線を照射して溶剤を蒸発させ、集電材に電極層を形成する電極構造体の製造方法、又は、

イオン導電性ポリマーで被着した電極材料と溶剤を含む混合物を集電材に塗布し、塗布された混合物に赤外線を照射して溶剤を蒸発させ、集電材に電極層を形成する電極構造体の製造方法、又は、

前記電極構造体の製造方法において、混合物に粉状導電物質を含めることを特徴とする電極構造体の製造方法、又は、

粉状電極活物質、粉状導電物質、バインダー及び溶剤を含む混合物を集電材に塗布し、塗布された混合物に赤外線を照射して溶剤を蒸発させ、集電材に電極層を形成して電極構造体を製造し、電極構造体を電極とする電池の製造方法、又は、

イオン導電性ポリマーで被着した粉状電極活物質、粉状導電物質及び溶剤を含む混合物を集電材に塗布し、塗布された混合物に赤外線を照射して溶剤を蒸発させ、集電材に電極層を形成して電極構造体を製造し、電極構造体を電極とする電池の製造方法、又は、

高表面積材料、バインダー及び溶剤を含む混合物を集電材に塗布し、塗布され

た混合物に赤外線を照射して溶剤を蒸発させ、集電材に電極層を形成して電極構造体を製造し、電極構造体を電極とする電気二重層キャパシタの製造方法、又は、

イオン導電性ポリマーで被着した高表面積材料、粉状導電物質及び溶剤を含む混合物を集電材に塗布し、塗布された混合物に赤外線を照射して溶剤を蒸発させ、集電材に電極層を形成して電極構造体を製造し、電極構造体を電極とする電気二重層キャパシタの製造方法にある。

【0005】

【発明の実施の形態】

以下、図面を用いて本発明の実施の形態を説明する。

【0006】

<イ>電極構造体

電極構造体は、電解質を電極間に介在させた電気部品の電極に使用するものである。電気部品が電池の場合、電極構造体は、電解質のイオンとの間で電気の受け渡しができるものである。電気部品が電気二重層キャパシタの場合、電極構造体は、表面積の大きな高表面積材料と電解質との間で電気二重層を形成するものである。

【0007】

図1に幾つかの電極構造体の例を示す。図1(A)は、電池の正電極として使用するものであり、集電材13の面に電極材料11である粉状電極活物質と粉状導電物質14とバインダー17からなる電極層18が付着した電極構造物1である。粉状電極活物質として、例えば LiCoO_2 が使用される。図1(B)は、図1(A)の電極材料11をイオン導電性ポリマー12で被着したものである。イオン導電性ポリマー12がバインダーの機能も有している。図1(C)は、電池の負電極として使用するものであり、集電材13の面に電極材料11である粉状電極活物質とバインダー17からなる電極層18が付着した電極構造物1である。粉状電極活物質として、例えば黒鉛粉末が使用される。図1(D)は、図1(C)の電極材料をイオン導電性ポリマー12で被着したものである。イオン導

電性ポリマーがバインダーの機能も有している。図1(E)は、電極二重層キャパシタの電極として使用するものであり、集電材13の面に電極材料11である高表面積材料とバインダー17からなる電極層18が付着した電極構造物1である。高表面積材料として、例えば活性炭素が使用される。図1(F)は、図1(E)の粉状活性炭をイオン導電性ポリマー12で被着したものである。イオン導電性ポリマーがバインダーの機能も有している。なお、電極材料11をイオン導電性ポリマー12で被着している場合、イオン導電性ポリマーがバインダーとして作用する。なお、イオン導電性ポリマーで被着した電極材料は、後で詳述する。

【0008】

<ロ>電極構造物の製造方法

図2は、電極構造物の製造方法の例を示すものである。電極構造物1は、電極材料11、粉状導電物質14、バインダー17と溶剤19を混合器3で混合してスラリー化して混合物31とする。混合物31は、集電材13の表面に薄く塗布される。塗布する手段は、ドクターナイフアプリータなどがある。塗布した混合物から溶剤を蒸発させ、乾燥させて、電極層18として集電材13に付着させて製造する。ここで、溶剤を蒸発させ、乾燥させる際、集電材に塗布した混合物31に、熱風を当てるのではなく、赤外線照射装置により赤外線52を照射して行う。

【0009】

赤外線照射装置5は、例えば図3のように、集電材13に塗布された電極層18を筐体54内にコンベア58で移動し、赤外線発生器51で発生された赤外線52を照射する。筐体54と赤外線発生器51との間に赤外線を透過する赤外線透過隔壁53を配置する。また、赤外線透過隔壁53は、蒸発した気体の種類や濃度などによって赤外線発生器51に問題が生じない場合などでは、配置しない。電極層18から蒸発した溶剤19は、赤外線透過隔壁53により赤外線発生器51とは遮断されている。筐体54内に充満した溶剤19は、濃度が高くなると濃度平衡に到り、蒸発が制限されるので、ファン56により筐体54内から溶剤回

収器 5 5 へ吸引され、回収される。その際、筐体 5 4 内の気圧が外気圧と釣り合うために外気 5 7 が筐体 5 4 内へ供給されるが、この外気 5 7 は、送風により溶剤 1 9 を蒸発させるためのものではなく、溶剤の濃度平衡を乱す程度でよく、流速は、筐体 5 4 の大きさにも依存するが、例えば 0. 5 m / 分以下で良い。なお、電極層 1 8 が集電材 1 3 の両面に塗布された場合、赤外線は、電極構造体 1 の両面から照射するとよい。

【 0 0 1 0 】

赤外線は、可視光に近い近赤外線から中赤外線更に電波に近い遠赤外線まで含むが、混合物を空気からの熱の伝搬で熱するのではなく、空気を殆ど介さずに遠隔的に混合物を熱することができれば、どの様な赤外線を使用してもよい。遠赤外線は、近赤外線よりも混合物の内部に透過する率が高いので、内部を熱することが出来る。

【 0 0 1 1 】

溶剤 1 9 を蒸発させ、混合物 3 1 を乾燥させる手段として赤外線を使用すると、混合物 3 1 が乾燥してできた電極層 1 8 が集電材 1 1 に良く付着し、しかも、電極層 1 8 の抵抗が低くなった。その理由について、図 4 に示すように一応推測することができる。図 4 は、集電材 1 2 に被着した混合物の溶剤 1 9 を蒸発させた際の混合物 3 1 内の状態を強調して示したものであり、図 4 (A) は、熱風 f を混合物 3 1 に当ててバインダーが混合した溶剤 3 2 を蒸発させた従来の方法を示しており、図 4 (B) は、赤外線 5 2 を混合物 3 1 に当ててバインダーが混合した溶剤 3 2 を蒸発させた本発明の方法を示している。

【 0 0 1 2 】

従来の図 4 (A) の場合、溶剤の蒸発のメカニズムは以下のように考えられる。まず、熱風 f を混合物表面に当てると、混合物 3 1 の表面付近が熱風で急速に暖められ、表面付近の溶剤が活発に蒸発すると共に熱風 f によって飛び去る。それにより、表面付近の溶剤が急激に蒸発し、それを補うように混合物内部や集電極付近の溶剤が表面付近に移動する。その際、溶剤に混合していたバインダーや粉状導電物質が溶剤と共に混合物 3 1 の表面付近へ運ばれる。その結果、混合物の集電材側のバインダーや粉状導電物質の濃度が薄くなる。それにより、電極層

が集電材 1 3 から剥離し易くなり、また、集電材付近の比抵抗が高くなり、電極層全体の抵抗が高まる。

【0 0 1 3】

それに対して、本発明の図 4 (B) の場合、溶剤の蒸発のメカニズムは以下のように考えられる。まず、赤外線 5 2 を混合物表面に照射すると、赤外線 5 2 は、混合物内部まで透過し、混合物全体を熱する。それと共に、熱風を吹き付けないので、溶剤は、混合物の表面から徐々に蒸発する。そのため、バインダーや粉状導電物質 1 4 の濃度は、全体に均一となる。その結果、混合物 3 1 が乾燥して出来た電極層において、集電材付近のバインダー濃度が薄くならないため、電極層が集電材 1 3 に良く付着する。また、集電材付近の粉状導電物質濃度も薄くならないため、電極層全体の抵抗が低くなる。

【0 0 1 4】

<ハ>集電材

集電材 1 3 は、電気を通しやすい物質であればよく、電気部品に応じて、形状や材料が選ばれ、一例としてアルミや銅などの導電物質を板状、箔又はメッシュ状に形成される。板状体や箔の集電材の場合、電気部品の構造に応じて片面又は両面が使用される。

【0 0 1 5】

集電材 1 3 に密着した電極層 1 8 は、集電材に押しつけて更に密着させると良い。密着するには、例えば、図 1 0 のような密着装置 4 で行う。圧力ローラ 4 1 の間に混合物を塗布した集電材からなる電極構造物 1 を挟み、バックアップローラ 4 2 に圧力装置 4 3 で圧力を付与して回転することにより、電極層を集電材に密着することができる。

【0 0 1 6】

<ニ>電池

電池は、図 1 (A) 又は図 1 (B) の電極構造体を正電極にし、図 1 (C) 又は図 1 (D) の電極構造体を負電極にし、これらの間に電解物質を配置した構成

となる。図1(B)の電極構造体を正電極とし、図1(D)の電極構造体を負電極とした電池の例を図5に示す。図5(A)は電解物質が電解液16の場合であり、電極間にセパレータ15を配置する。図5(B)は電解物質が固体のイオン導電性ポリマー12の場合を示している。セパレータ15は、一对の電極構造体1を分離するために配置し、電解物質が固体などでも必要に応じて使用される。

【0017】

<ホ>電気二重層キャパシタ

電気二重層キャパシタは、図1(E)の電極構造体を1対の電極とし、又は図1(F)の電極構造体を1対の電極とし、これらの間に電解物質を配置した構成となる。図1(E)の電極構造体を用いた電気二重層キャパシタを図6(A)で示し、図1(F)の電極構造体を用いた電気二重層キャパシタを図6(B)で示す。図6(A)は電解物質が電解液16の場合であり、電極間にセパレータ15を配置する。図6(B)は電解物質が固体のイオン導電性ポリマー12の場合を示している。セパレータ15は、一对の電極構造体1を分離するために配置し、電解物質が固体などでも必要に応じて使用される。

【0018】

以下に、電極構造体の実施例を説明する。

【0019】

<イ>電極構造体の試料の製造

8種類の電極構造体の試料1～8について、赤外線加熱と従来の熱風加熱の2種類の加熱方法で乾燥させ、それらの剥離強度とインピーダンスを測定した。各試料の電極材料、粉状導電物質、バインダー、溶剤の材料及び割合は、表1に示す。試料の測定は、剥離強度とインピーダンスを測定した。その結果を、表2に示す。

【0020】

【表1】

試料	電極の物質組成 (重量部)								
	電極材料 (活性炭)	粉状導電物質 (カーボンブラック)	バインダー				集電材 (電極厚さ)	溶剤 (重量部)	
			ポリマーA1	ポリマーA2	テフロン	PVDF			
1	20	0	0.8		0.24		350	NMP (30)	
2	20	0	1				75	NMP (30)	
3	20	0		1			50	NMP (30)	
4	20	0			1		75	NMP (30)	
5	18	2	1				350	NMP (30)	
6	18	2			1		350	NMP (30)	
	(LiCoO ₂)								
7	91	6				3	85	NEK(20)+NMP(10)	
8	91	9		11			92	NMP (20)	

【0021】

【表2】

試料	赤外線加熱		熱風加熱	
	剥離強度	インピーダンス	剥離強度	インピーダンス
1	a	1.9	c	96
2	a	0.39	b	36
3	a	0.59	b	86
4	b	0.34	c	1.8
5	a	0.17	b	1.11
6	a	0.19	c	1.35
7	b	2	c	6
8	a	1	b	3

【0022】

試料1～6は、キャパシタ用電極であり、電極材料としてフェノール由来活性炭（関西化学（株）製）に粉状導電物質としてカーボンブラックを添加し、混合器を用いて、乾式混合を行った。また、試料7～8は、電池の正極用の電極であり、電極材料として LiCoO_2 に粉状導電物質としてカーボンブラックを添加し、混合器を用いて、乾式混合を行った。その後、試料1～8とも、バインダーを添加し混合を行った。更に、所定の溶剤を加えて混合を行った。混合した後、ドクターナイフアプリケーションにより集電体に塗布した。試料を赤外線又は熱風で乾燥させた。

【0023】

赤外線照射装置は、遠赤外線セラミックパネルヒーターPH-100、iPH

100℃（坂口電熱株式会社製）を使用した。全ての試料の赤外線乾燥条件は、30V、1時間であった。

【0024】

熱風加熱装置は、図11のような装置を用い、熱風吹出口から混合物の表面に熱風を当てる。熱風は、80～200℃程度の温度で15～25m/分程度の流速に制御される。

【0025】

試料1から6までは電極材料に活性炭を使用した。試料7では電極材料にLiCoO₂を、バインダーにPVDFを使用した。試料8では電極材料にLiCoO₂を、バインダーにポリマーA2を使用し、イオン導電性ポリマーで被着した。試料1から4までは粉状導電物質のカーボンブラックを含めず、試料5から8までは濃度の差はあるがカーボンブラックを含めている。バインダーは、ポリマーA1、ポリマーA2、テフロンパウダー、PVDF（ポリフッ化ビニリデン）を使用した。ポリマーA1及びポリマーA2は、イオン導電性ポリマー原料であり、表3及び表4に示す。溶剤は、NMP（Nメチルピロリドン）を主に使用し、実施例7のみMEK（メチルエチルケトン）も使用した。

【0026】

【表3】

イオン導電性ポリマー原料（A1）

物質名	混合比（重量部）
三官能性（プロピレングリコール・エチレングリコール）ランダム共重合体 サンニックス FA-103 (PO/EO=2/8, Mw=3,282, 三洋化成工業(株)製)	8.36
二官能性ポリオールの1,4-ブタンジオール	0.34
エチレンシアノヒドリン	1.27
反応触媒NC-IM(三共エアプロダクツ(株)製)	0.03
合計	10

【0027】

【表 4】

イオン導電性ポリマー原料 (A2)

物質名	混合比 (重量部)
シアノエチル化・ジヒドロキシプロピル化 ポリビニルアルコール	0.625
メトキシポリエチレングリコールメタクリレート (分子量 468)	3.125
トリメチロールプロパントリメタクリレート	6.25
合計	10

【0 0 2 8】

<ロ>電極構造体の試料の測定結果

剥離強度の測定方法は、集電材の表面に作製された電極層にセロテープを貼り付け、引き剥がすことにより、電極層がセロテープに付着して集電材から剥離する。この剥離量により剥離強度をランク付けすることができる。図 7 は、電極層がセロテープに付着した状態（写真から起こした図）を示している。図 7 (A) は電極層の上層部のほんの一部が薄く剥がれた状態を描いた図（黒い部分が電極層の剥がれた部分）であり、ランク a とする。図 7 (B) は電極層の中層部から薄く剥がれた状態を描いた図（黒い部分が電極層の剥がれた部分）であり、ランク b とする。図 7 (C) は電極層が集電材から完全に剥離した状態を描いた図（黒い部分が電極層の剥がれた部分）であり、ランク c とする。

【0 0 2 9】

インピーダンス測定法は、集電体の上に形成した電極を、直径 2 c m、厚さ 5 m m の銅板に挟み、上下より 4 . 5 k g / c m ² の圧力で押さえ、交流 1 0 K H z の抵抗値をインピーダンスアナライザを使用して測定した。

【0 0 3 0】

同一の試料番号で赤外線加熱と熱風加熱の試料を対比すると、何れの試料においても、剥離強度は、赤外線照射をした方が 1 ランクか 2 ランク程度、剥離強度が強かった。また、インピーダンスも、赤外線照射をした方がインピーダンスが小さく、抵抗が小さいことを示している。

【0031】

以下に、イオン導電性ポリマーで被着する電極材料について説明する。

【0032】

<イ>イオン導電性ポリマーで被着し電極構造体

図1では、粉状電極活物質11が LiCoO_2 のように結合粒からなる粒子の形状を有し、イオン導電性ポリマー12で被着する過程を示している。被着するとは、イオン導電性ポリマー12と粉状電極活物質11全表面との間でイオンが十分に移動できるように接している状態であり、イオン導電性ポリマー12が粉状電極活物質11の表面に被着して、イオン導電性ポリマー12で覆うことである。粉状電極活物質11は粒子が細かいほど活性となるが、イオン導電性ポリマー12で被着することにより活性を抑え、安定にすることができる。被着したイオン導電性ポリマー12の層は厚いと、導電率が小さくなり、集電効率が悪くなるので薄く形成するとよい。なお、イオン導電性ポリマーで被着し電極構造体に関する発明は、本出願人が先に出願している発明（特願平11-262501号、特願平11-262502号）に記載されている。

【0033】

なお、粉状電極活物質11や粉状導電物質14などの粉状とは、細かい粒状の物質を言う。又は、多数の物質が集合した状態を云う。場合によっては、細かい粒状の物質が多数集合した状態を言う。

【0034】

<ロ>粉状電極活物質

粉状電極活物質は、イオンを挿入離脱可能な材料や π 共役導電性高分子材料などが使用できる。例えば、非水電解液電池の正電極として使用する電極活物質としては特に限定するものではないが、充電可能な電池の場合、リチウムイオンを挿入離脱可能なカルコゲン化合物若しくはリチウムを含む複合カルコゲン化合物を用いると良い。

【0035】

上記カルコゲン化合物としては、 FeS_2 、 TiS_2 、 MoS_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 MnO_2 などが挙げられる。上記リチウムを含む複合カルコゲン化合物としては、 LiCoO_2 、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ （但し、Mは、遷移金属若しくはAlから選ばれる少なくとも1種類以上の金属元素を表し、好ましくはCo、Mn、Ti、Cr、V、Alから選ばれる少なくとも1種類以上の金属元素を表し、 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.5 \leq y \leq 1.0$ である。）で表せるリチウム複合酸化物、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 などが挙げられる。これらは、リチウム、コバルト、ニッケル、マンガンの酸化物、塩類、若しくは水酸化物を出発原料とし、これら出発原料を組成に応じて混合し、酸素雰囲気下 $600^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ の温度範囲で焼成することにより得られるものである。

【0036】

また、非水電解液電池の負電極として使用する電極活物質としては特に限定するものではないが、リチウムイオンを挿入離脱可能な材料を用いればよく、リチウム金属、リチウム合金（リチウムとアルミニウム、鉛、インジウムなどとの合金）、炭素質材料などを用いることができる。

【0037】

また、 π 共役導電性高分子材料としては、ポリアセチレン類、ポリアニリン類、ポリピロール類、ポリチオフェン類、ポリ-p（パラ）-フェニレン類、ポリカルバゾール類、ポリアセン類、硫黄ポリマー類などが挙げられる。

【0038】

特に、非水電解液1次電池においては、負電極にリチウム金属を用いると大きな電池容量を得ることができる。

【0039】

また、非水電解液電池においては、負電極にリチウムを挿入離脱可能な炭素材料を用いると、優れたサイクル寿命を得ることができる。炭素材料としては、特に限定するものではないが、熱分解炭素類、コークス類（ピッチコーク、ニードルコークス、石油コークスなど）、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体（フェノール樹脂、フラン樹脂などを適当な温度で焼成して炭化したもの）、炭素繊維、活性炭などが挙げられる。

【0040】

＜ハ＞粉状導電物質

粉状導電物質は、電極構造体の導電性を高めるものであり、特に限定するものではないが、金属粉末、炭素粉末などが用いられる。特に、炭素粉末においては、カーボンブラックなどの熱分解炭素、及びその黒鉛化品、人造及び天然の鱗片状黒鉛粉、炭素繊維とその黒鉛化品などが好適である。また、これらの炭素粉末の混合品も用いられる。

【0041】

＜ニ＞イオン導電性ポリマー

イオン導電性ポリマーは、以下に挙げる少なくともリチウム塩を0.1M（モル／l）以上の濃度で溶解することができ、且つ、0.1M以上の濃度のリチウム塩を溶解したポリマーが室温で 10^{-8} S（ジーメンズ）／cmの電気伝導性を示すポリマーである。なお、特に好ましくは、イオン導電性ポリマーは、少なくともリチウム塩を0.8M～1.5Mの濃度で溶解し、室温で 10^{-2} S／cm～ 10^{-5} S／cmの電気伝導性を示すものである。

【0042】

リチウム塩とは、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 CF_3CO_2^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ などをアニオンとするリチウム塩のいずれか1種以上を使用する。

【0043】

イオン導電性ポリマー原料は、外部からエネルギーを付与して重合、架橋などによりイオン導電性ポリマーとなるものであり、また、その原料自体がポリマーのものもある。エネルギーとは、熱、紫外線、光、電子線などである。

【0044】

以下、電極材料をイオン導電性ポリマーで被着する方法を説明する。

【0045】

＜イ＞電極構造体の製造方法

電極材料をイオン導電性ポリマーで被着する方法は、図 8 のようにイオン導電性ポリマーと粉状電極活物質とを相互に押圧摺動する。この際、イオン導電性ポリマーを微量にして、粉状電極活物質の粒子の表面をイオン導電性ポリマーで被着し、空隙ができず、粉状物質の相互の間隙を小さくするようにする。

【 0 0 4 6 】

＜ロ＞押圧摺動

押圧摺動とは、イオン導電性ポリマー 1 2 と粉状物質 1 1 の混合物 1 0 を相互に押しつけながら摺動する（ずらせる）動作である。混合物に外力を与え、混合物を相互に密着させ、粒子が回動し、これらが繰り返されて、押圧摺動物が得られる。

【 0 0 4 7 】

＜ハ＞押圧摺動混練装置

押圧摺動混練装置は、例えば図 9 に示す。イオン導電性ポリマー 1 2 と粉状物質 1 1 の混合物 1 0、又はその混合物と溶剤などを入れた混合物 1 0 を容器 2 1 に入れ、主ブレード 2 2 を回転する。容器 2 1 の底 2 1 1 と主ブレード 2 2 の底面とは間隙を有し、主ブレード 2 2 を回転することにより、混合物 1 0 の一部は、容器の底 2 1 1 と主ブレード 2 2 の間に入り、押圧摺動され、練り混ぜられる。これを繰り返してイオン導電性ポリマー 1 2 を粉状物質 1 1 に被着させる。押圧摺動混練装置 2 は、ディスパーブレード 2 3 を容器 2 1 内に備え、ディスパーブレード 2 3 を高速回転して、押圧摺動された混合物 1 0 を分散する。

【 0 0 4 8 】

＜ニ＞容器

容器 2 1 は、混合物 1 0 を押圧摺動して、攪拌するための混合物 1 0 を入れるものである。容器 2 1 の底面は、一部が低い低部 2 1 1 1 を有し、低部 2 1 1 1 から周辺部に従って高くなる傾斜を有している。例えば、中央部が低く、周辺に

従って上昇する勾配を有している。例えば摺鉢状の底 2 1 1 を形成し、その低部 2 1 1 1 の角度は、例えば 1 2 0 度とする。容器の底 2 1 1 は、耐摩耗性を持ち、例えば、S U S を用い、タングステンやカーバイドで溶射して形成される。なお、底面にこのような低部 2 1 1 1 を複数個形成しても良い。

【 0 0 4 9 】

<ホ>主ブレード

主ブレード 2 2 は、容器 2 1 の底面に対して共働して、混合物を押圧摺動し、攪拌するものである。主ブレード 2 2 は、例えば図 9 (B) のように、容器 2 1 の低部 2 1 1 1 に対応した位置に軸が取り付けられ、低部 2 1 1 1 から容器の底に沿って上向きに曲げられる。主ブレード 2 2 の刃の本数は、図 9 (B) のように、中央部から 2 枚取り付けられたものでも、それより多く、1 0 枚以上のものでもよく、混合物の量や種類に応じて決められる。

【 0 0 5 0 】

主ブレードの主軸 2 2 1 を駆動する主モータ 2 2 2 の回転数は、押圧摺動に際しては、低速であり、例えば 1 2 0 R P M 以下とする。

【 0 0 5 1 】

容器 2 1 の底面と主ブレード 2 2 の底面の間隙は混合物の押圧摺動が行える程度に狭くしてあり、その間隙は、例えば 1 5 m m 以下とする。この間隙距離は、押圧摺動混練装置 2 の容量や主ブレードの形状などに依存する。

【 0 0 5 2 】

主ブレード 2 2 の進行方向（押圧摺動方向）の面は、容器 2 1 の底面に対する押圧角 θ が鋭角を成すように形成される。例えば図 9 (C) のように、主ブレード 2 2 の断面が逆台形の場合、押圧角は 3 度～7 0 度とする。また、主ブレード 2 2 の断面は、図 9 (D) のように、円形、丸いコーナ形状などでも良い。主ブレードの材質は、耐摩耗性を有し、例えば、S U S を用い、タングステンやカーバイドで溶射して形成される。

【 0 0 5 3 】

主ブレード 2 2 の進行方向（押圧摺動方向）と反対の方向の面は、底面に対し

てほぼ直交し、又は鈍角に形成する。これにより、主軸 2 2 1 を逆回転すると、混合物 1 0 を主軸 2 2 1 の周りに集めることができる。

【 0 0 5 4 】

なお、底面に複数の低部 2 1 1 1 が有れば、主ブレード 2 2 の中心部もその個数に対応した低部の位置に配置される。

【 0 0 5 5 】

<ヘ>ディスパーブレード

ディスパーブレード 2 3 は、主ブレード 2 2 で押圧摺動された混合物 1 0 を分散するものである。ディスパーブレード 2 3 は、混合物 1 0 を分散できる位置に配置され、1 0 0 0 ～ 4 0 0 0 回／分のように高速で回転する。高速で回転することにより、粉状物質 1 1 の粒子の表面に被着したイオン導電性ポリマー 1 2 やその原料を粉状物質全体に均一に分散する。

【 0 0 5 6 】

【発明の効果】

本発明は、次のような効果を得ることができる。

<イ>集電材への付着性がよい電極層を得ることができる。

<ロ>また、抵抗が低い電極層を得ることができる。

<ハ>また、付着性がよく、抵抗が低い電極層の電池や電気二重層キャパシタを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 各種の電極構造体の構造を示す図

【図 2】 電極構造体の作製の概要図

【図 3】 赤外線照射装置の概要図

【図 4】 熱風と赤外線による混合物の乾燥の説明図

【図 5】 電池の構造を示す図

【図 6】 電気二重層キャパシタの構造を示す図

【図 7】 剥離強度のレベルを示す図

【図 8】 イオン導電性ポリマーを被着する説明図

【図 9】 押圧摺動混練装置の説明図

【図 1 0】 密着装置の説明図

【図 1 1】 熱風加熱装置の概要図

【符号の説明】

- 1 . . . 電極構造体
- 1 1 . . . 電極材料
- 1 2 . . . イオン導電性ポリマー
- 1 3 . . . 集電材
- 1 4 . . . 粉状導電物質
- 1 5 . . . セパレータ
- 1 6 . . . 電解液
- 1 7 . . . バインダー
- 1 8 . . . 電極層
- 1 9 . . . 溶剤
- 2 . . . 押圧摺動混練装置
- 2 1 . . . 容器
- 2 2 . . . 主ブレード
- 2 3 . . . ディスパーブレード
- 3 . . . 混合器
- 3 1 . . . 混合物
- 4 . . . 密着装置
- 5 . . . 赤外線照射装置
- 5 1 . . . 赤外線発生器
- 5 2 . . . 赤外線
- 5 3 . . . 赤外線透過隔壁
- 5 4 . . . 筐体
- 5 5 . . . 溶剤回収器

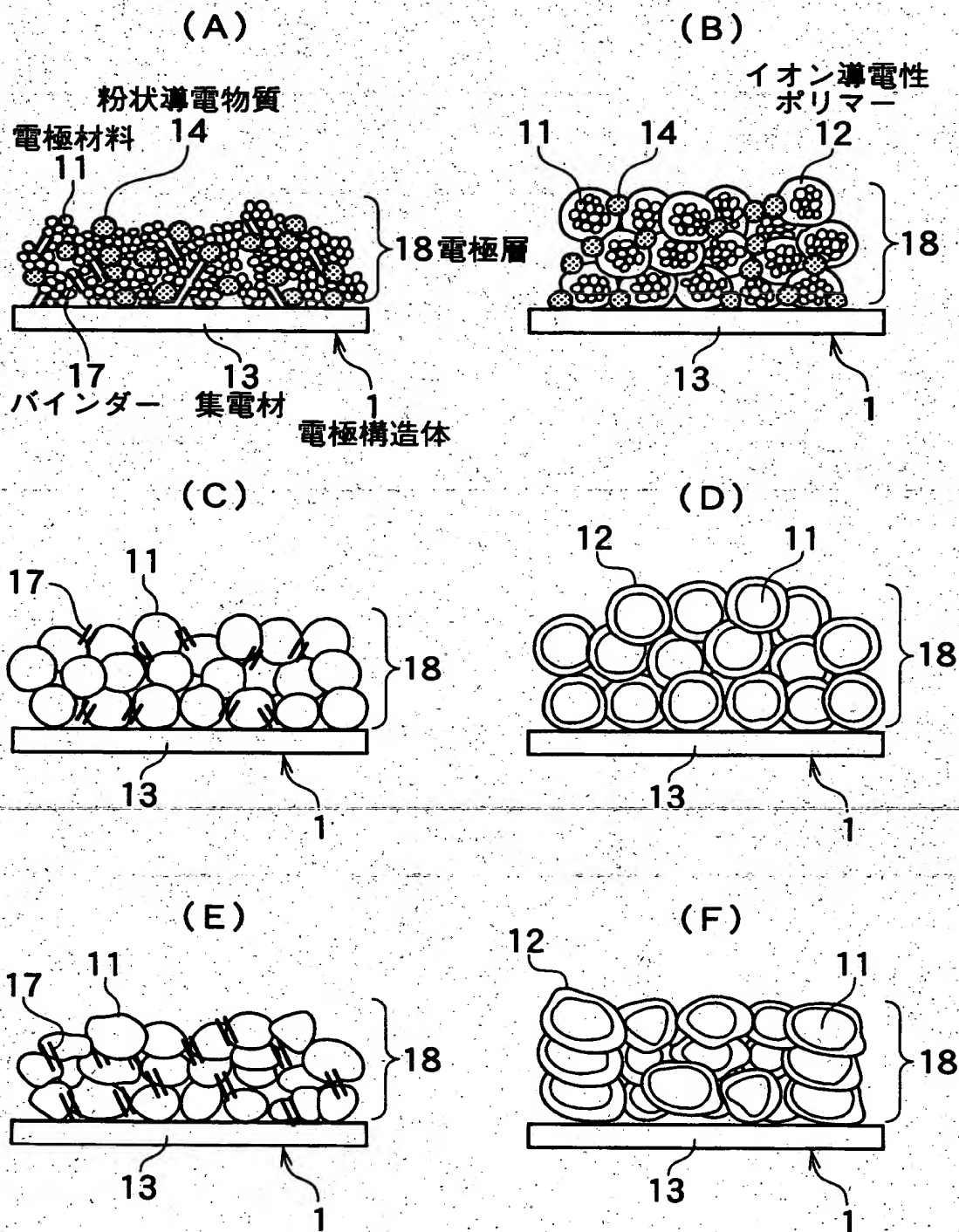
56・・・ファン

57・・・外気

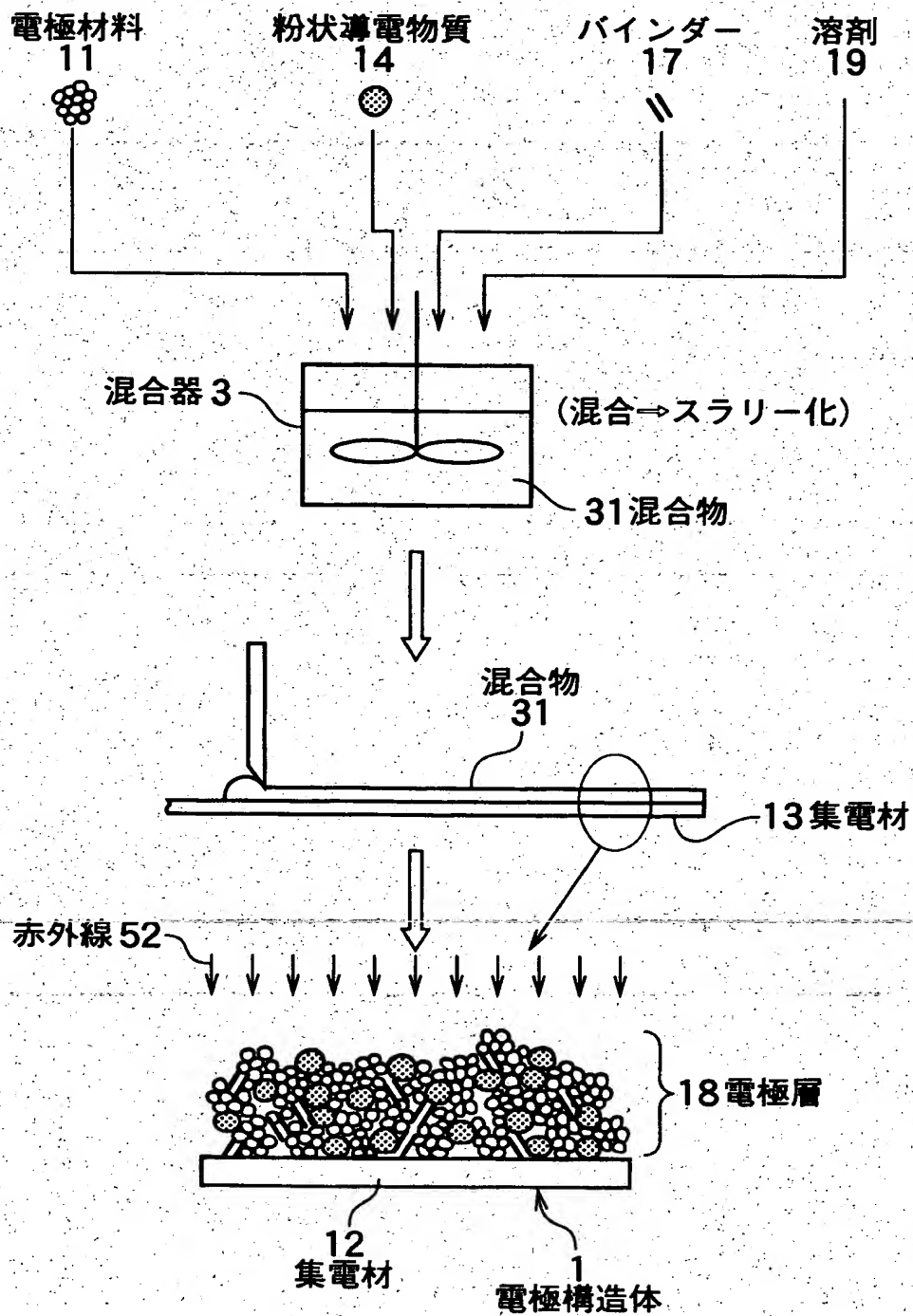
58・・・コンベア

【書類名】 図面

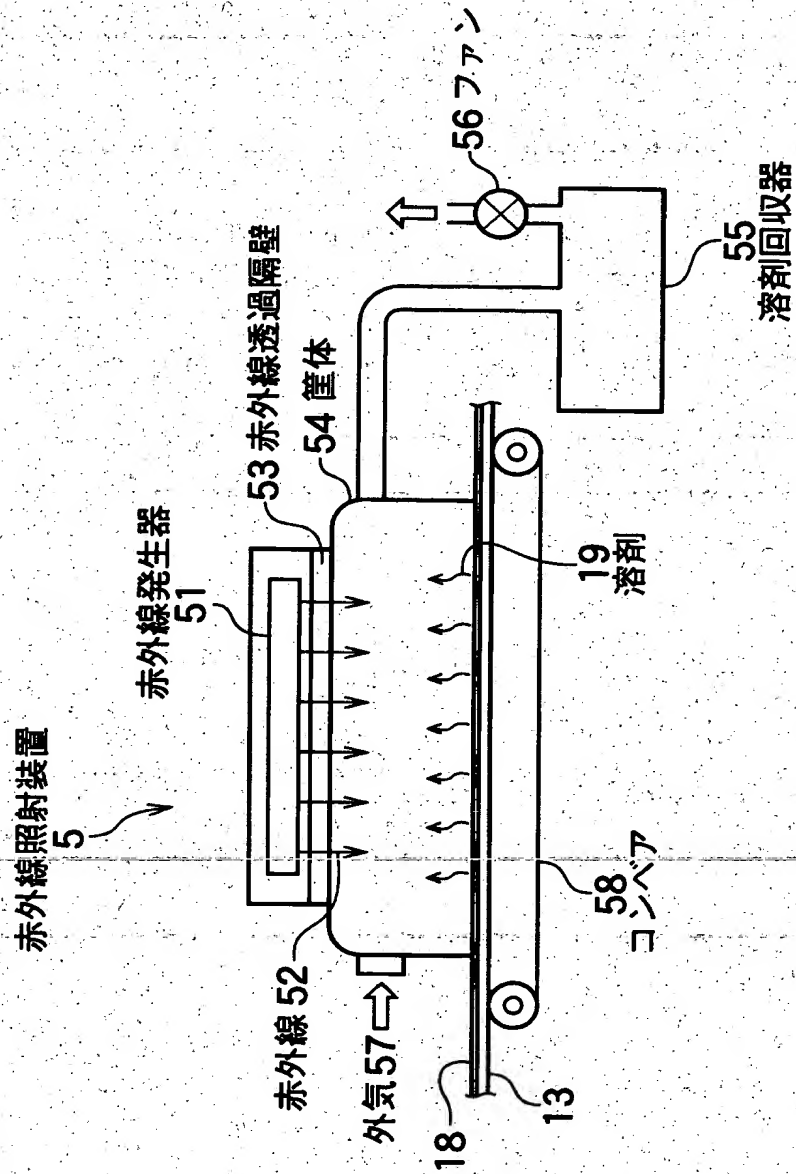
【図 1】



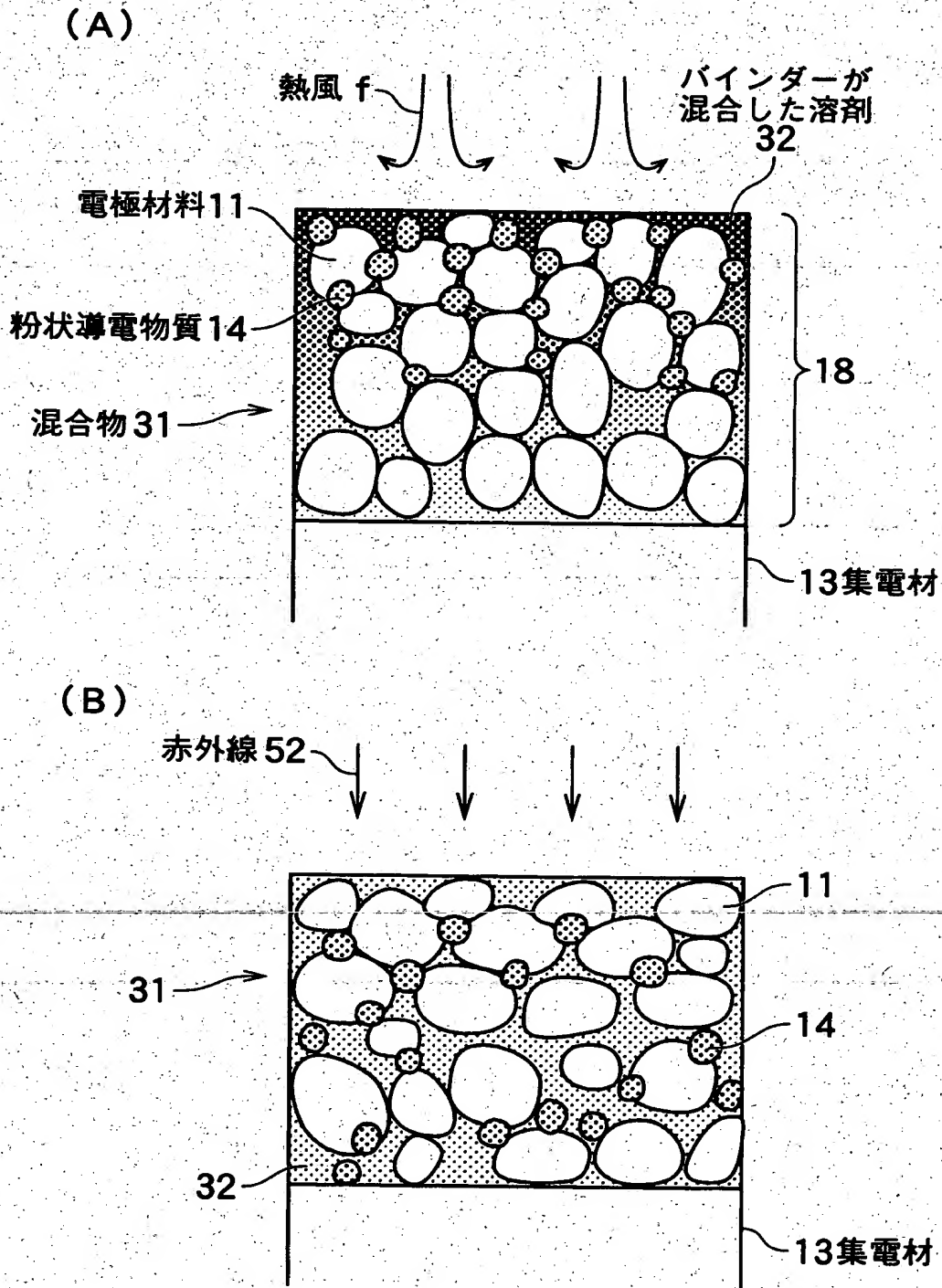
【図 2】



【図 3】

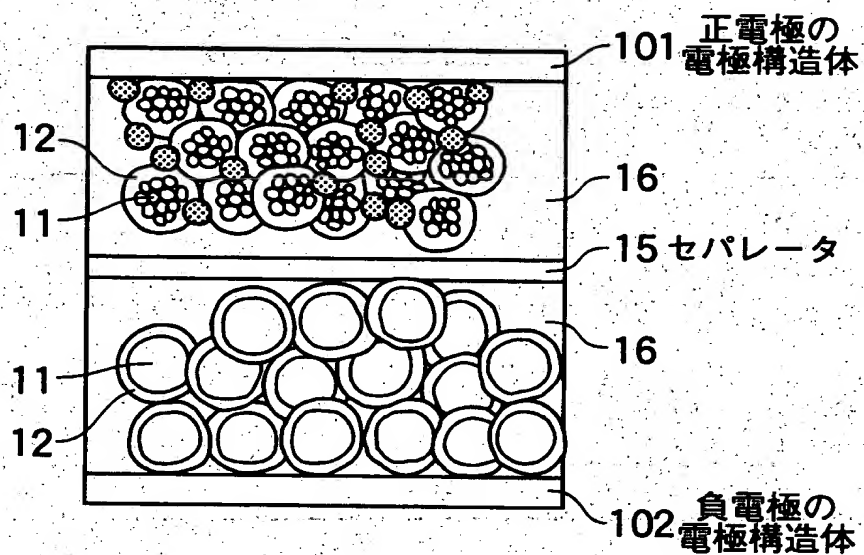


【図 4】

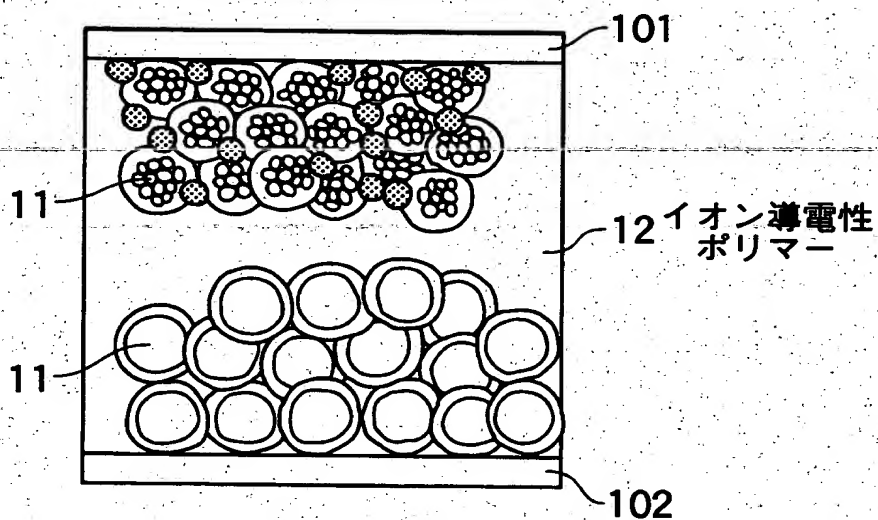


【図 5】

(A)

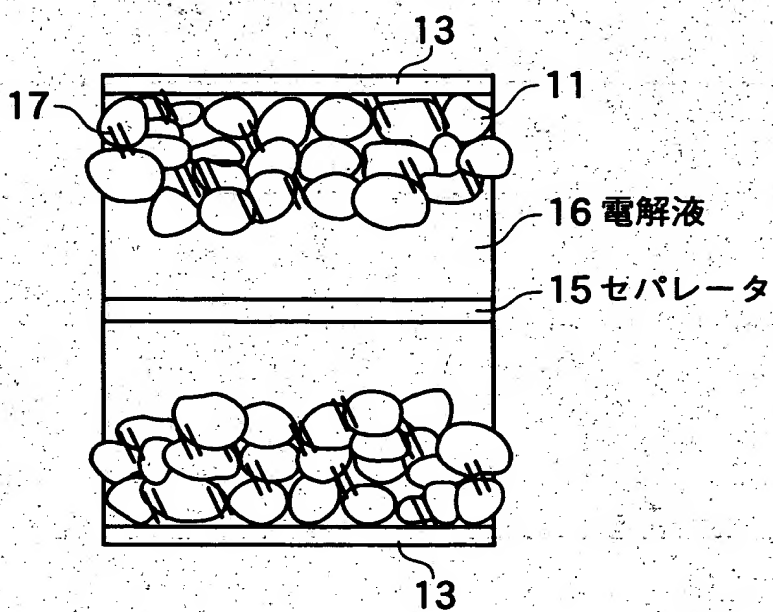


(B)

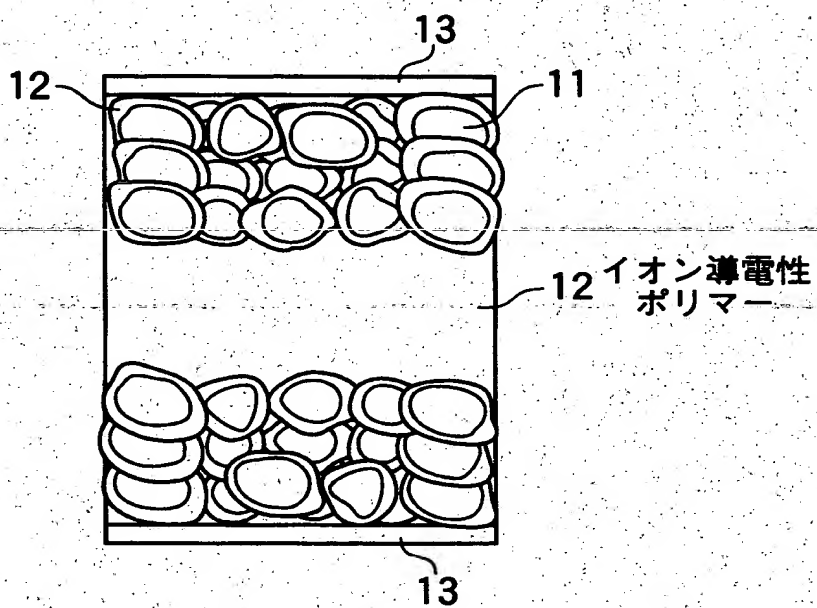


【図6】

(A)



(B)

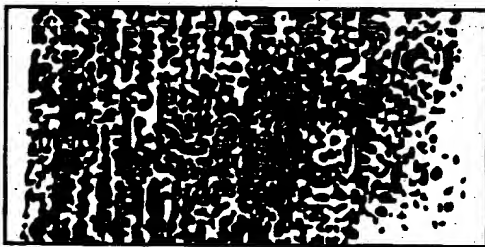


【図7】

(A)



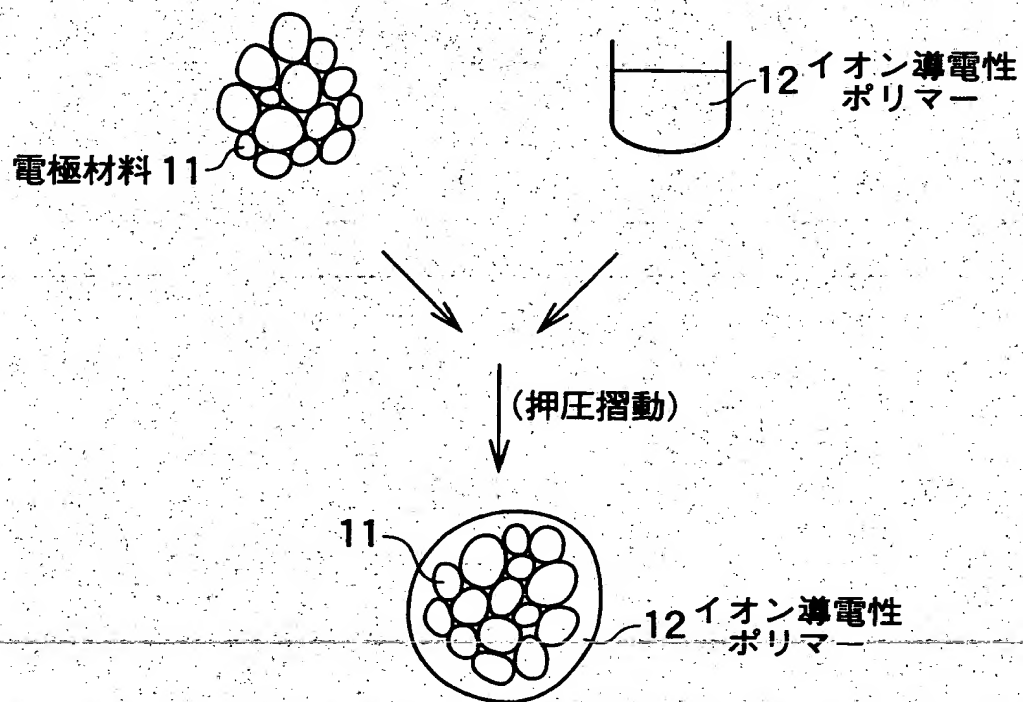
(B)



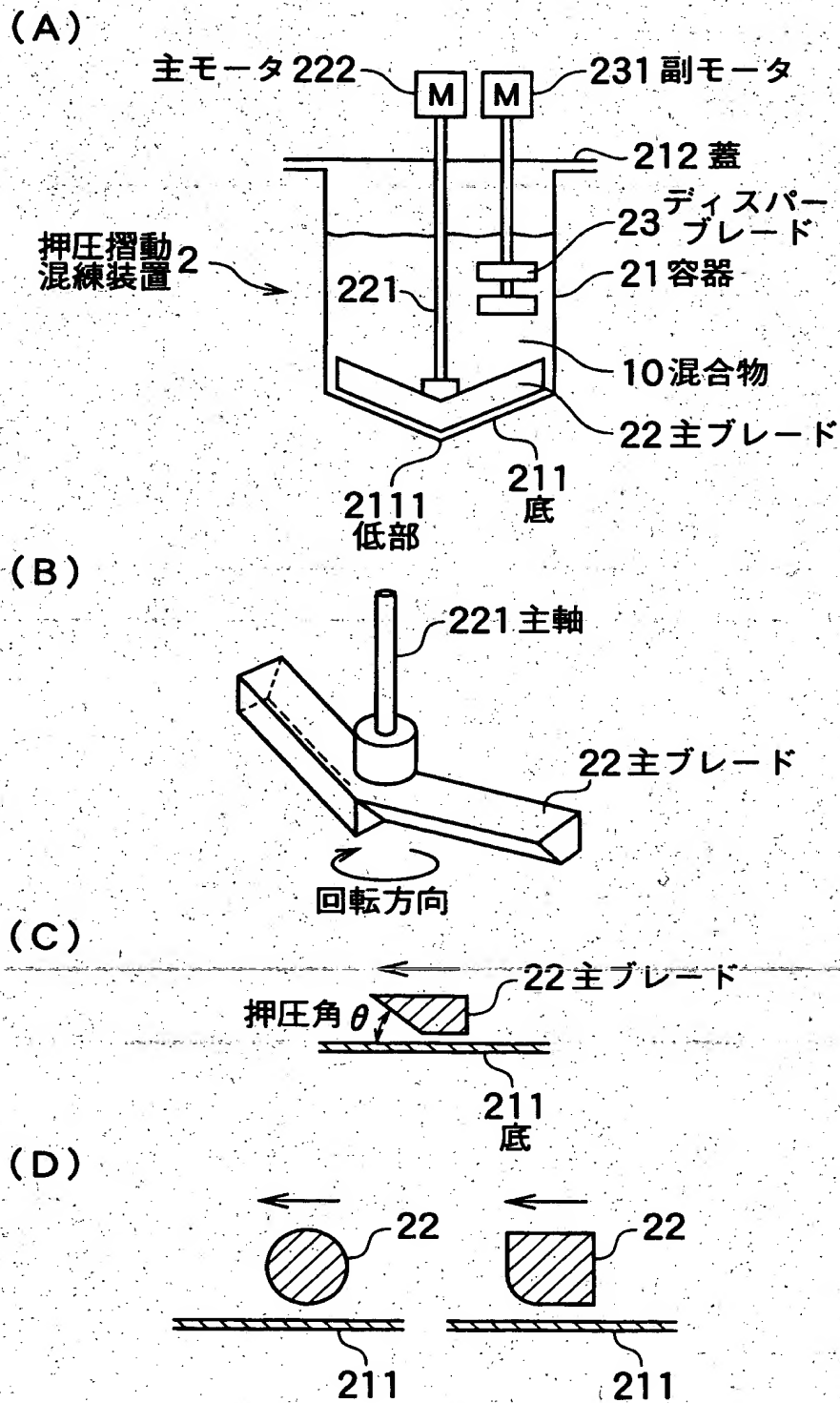
(C)



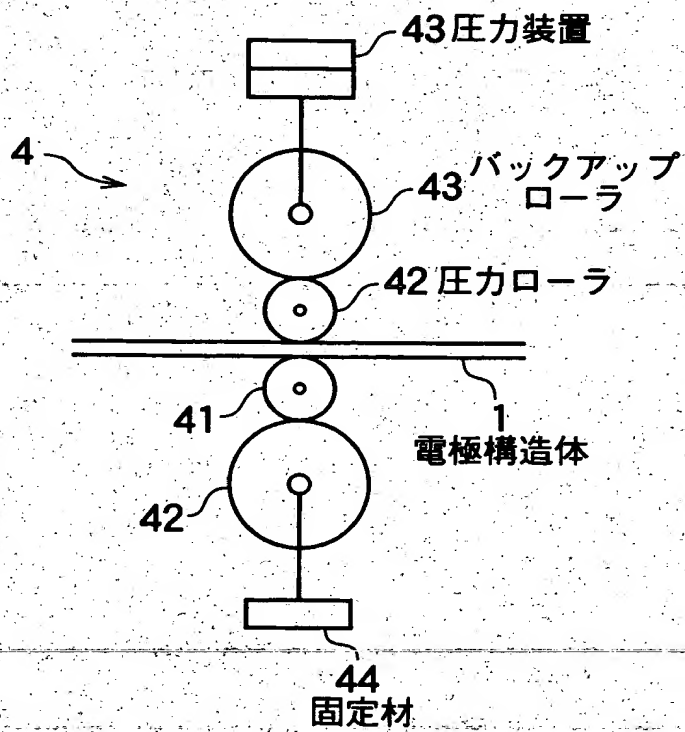
【図8】



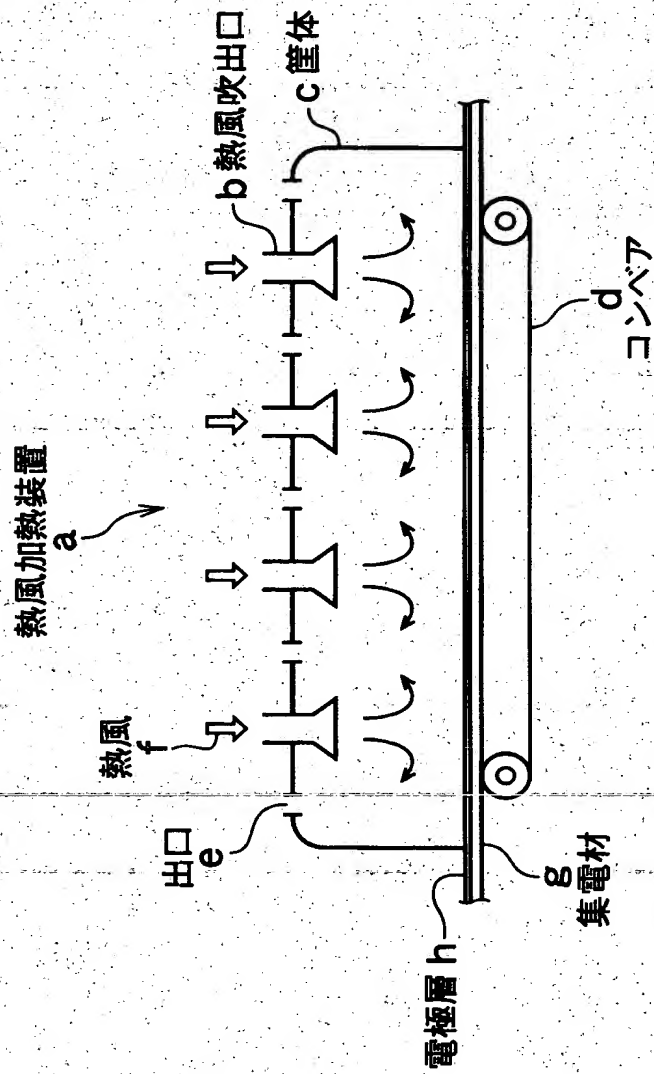
【図9】



【図10】



【図 1.1】



【書類名】 要約書

【要約】

【目的】 付着性がよく、抵抗が低い電極層を集電材面に形成すること。

【構成】 電極材料 11 とバインダー 17 と溶剤を含む混合物 31 を集電材 13 面に塗布し、塗布された混合物 31 に赤外線 52 を照射して溶剤 19 を蒸発させ、集電材面に電極層 18 を形成する電極構造体 1、これを用いた電池及び電気二重層キャパシタの製造方法。

【選択図】 図 2

特2000-032279

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-032279
受付番号	50000148263
書類名	特許願
担当官	第八担当上席 0097
作成日	平成12年 2月10日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成12年 2月 9日

次頁無

特2000-032279

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004374]

1. 変更年月日 1993年 3月30日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都中央区日本橋人形町2丁目31番11号
氏 名 日清紡績株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000147]

1. 変更年月日 1990年 8月15日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区久太郎町四丁目1番3号

氏 名 伊藤忠商事株式会社